Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische.

Von

Alfred Schulze.

27.

Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
IUGD.BAT.
BIBL.

Von

Alfred Schulze

aus Königsberg (Ostpreußen).

Tag der Promotion: 7. Februar 1912.

Halle a. S.

Druck von Wilhelm Knapp.

1912.

Referenten:
Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Rubens.
Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Planck.

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548904_0066

I. Einleitung.

In den Untersuchungen über die Dampfspannungen von binären Flüssigkeitsgemischen hat Dolezalek[1]) festgestellt, daß die Dampfdrucke eines beliebigen Gemisches stets nach der Mischungsregel gehen, möge seine molekulare Beschaffenheit noch so kompliziert sein. Das Dampfspannungsgesetz lautet dann so: „Der Partialdruck einer Molekülgattung über dem Gemisch ist proportional dem Molenbruch dieser Molekülgattung, wo der Proportionalitätsfaktor der Sättigungsdruck der verflüssigten, im Gasraum befindlichen Molekülart ist." Unter Molenbruch sei verstanden das Verhältnis der Molekülzahl der betreffenden Gattung zur Gasamtzahl der vorhandenen Moleküle. Wie man aus den zahlreichen Untersuchungen über Dampfdrucke ersieht, weisen diese drei Grundtypen auf. In Fig. 1 ist zur Orientierung dieser Dampfdruckkurven als Abszisse der analytische Molenbruch der Flüssigkeiten, als Ordinate die Partialspannungen derselben über dem Gemisch aufgetragen. Unter dem analytischen Molenbruch der einen Flüssigkeitskomponente A sei verstanden die Gesamtmenge des Stoffes A, gemessen in Grammolekülen, dividiert durch die Gesamtmenge von A und B, wo die andere Komponente B ebenfalls in Grammolekülen angegeben ist. Bei dem einfachsten Typ (a) steigt der Partialdruck der Flüssigkeit geradlinig, bei dem zweiten Typ (b) langsamer und bei dem dritten (c) schneller als der Molenbruch an. Der Typus (b) zeigt sich jedesmal, wenn beide Komponenten eine gegenseitige Bindung eingehen, und der Typus (c), wenn Assoziation bei einer der Komponenten vorhanden ist. Auf diese Weise hat es sich gezeigt, daß unter den von Dolezalek gemachten Annahmen (gegenseitige Bindung, mehrfache Moleküle) die scheinbaren Abweichungen verschwinden, und somit das Dampfspannungsgesetz ganz allgemeine Gültigkeit hat.

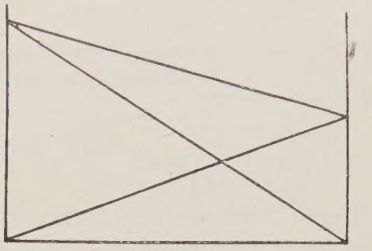
Daß nun beim Mischen der Flüssigkeiten derartige Aenderungen wirklich auftreten, läßt sich noch auf verschiedenen anderen Wegen prüfen, so z. B. auf Grund der optischen Methode, wie sie von H. A. Lorentz[2]) ausgearbeitet ist.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910).

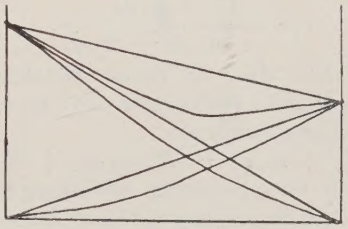
2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641 (1880).

Es seien R_a und R_b die spezifischen Refraktionen zweier Flüssigkeitskomponenten A und B. Ist dann n der Brechungsexponent und d die Dichte, so ist:

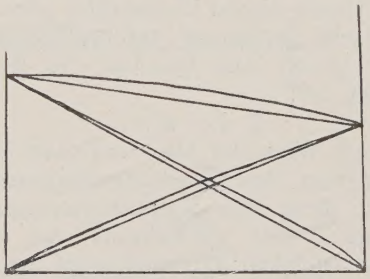
$$R_a = \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_a}.$$



Typus a.



Typus b.



Typus c.

Fig. 1.

Lorentz hat nun gezeigt, daß, wenn beim Mischen zweier Flüssigkeiten ihre Moleküle unverändert bleiben, dann die spezifische Refraktion des Gemisches sich folgendermaßen durch die spezifischen Refraktionen der Komponenten ausdrücken lassen müßte:

$$R_g = R_a p_a + R_b p_b \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo p_a und p_b die Massen der Bestandteile in 1 g Mischung sind, also

$$p_a + p_b = 1$$

ist. In diese Mischungsformel können wir die analytischen Molenbrüche einführen. Ist der

analytische Molenbruch der ersten Komponente q_a und der der zweiten q_b, wo auch:

$$q_a + q_b = 1$$

sein muß, so berechnet er sich auf folgende Weise: Bedeuten m_a und m_b die entsprechenden Molekulargewichte, so sind $\frac{p_a}{m_a}$ die Anzahl Grammole des Stoffes A, und

$$\frac{p_b}{m_b} = \frac{1 - p_a}{m_b}$$

die des Stoffes B. Dann ist der Definition gemäß:

$$q_a = \frac{\frac{p_a}{m_a}}{\frac{p_a}{m_a} + \frac{1 - p_a}{m_b}},$$

$$q_b = \frac{\frac{1 - p_a}{m_b}}{\frac{p_a}{m_a} + \frac{1 - p_a}{m_b}}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt:

$$p_a = \frac{m_a q_a}{m_a q_a + m_b q_b},$$

$$p_b = \frac{m_b q_b}{m_a q_a + m_b q_b}.$$

Führt man dies in obige Mischungsformel für die spezifische Refraktion ein, so erhält man die Molekularrefraktionen:

$$R_g (m_a q_a + m_b q_b) = R_a m_a \cdot q_a + R_b m_b q_b \quad (2)$$

Aus den verschiedenen Ableitungen des Gesetzes für die Molekularrefraktion ist zu ersehen, daß es am exaktesten gilt für möglichst lange Wellen. Unter diesen Umständen gilt auch die Maxwellsche Beziehung, daß die Dielektrizitätskonstante gleich dem Quadrat des Brechungsexponenten ist:

$$k = n^2,$$

am besten. Während also Lorentz bei seiner Ableitung von den Brechungsexponenten ausgeht und dann das Refraktionsvermögen für sehr lange Wellen spezialisiert, um auf diese Weise die Dielektrizitätskonstanten einzuführen, gehen Clausius und Mosotti[1]) gerade den umgekehrten Weg. Beide gehen von der Auffassung aus, daß die Dielektrika aus leitenden Kugeln bestehen, welche durch isolierende Zwischenräume voneinander getrennt sind. Wenn man auch nicht weiß, wie weit die Hypothese von der kugelförmigen Gestalt der Moleküle gilt, so ist es doch wohl sicher, daß die Moleküle von einzelnen Stoffen, die nicht kugelförmig sind, bei großem Abstand der Moleküle elektrostatisch fast wie geladene Kugeln wirken[2]).

1) R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie, Bd. II, S. 62 ff., 2. Aufl. 1879.

2) Gültigkeit der Lorentzschen Formel, geprüft für Gemische; siehe Ficker, Leipziger Dissertation: Die Dielektrizitätskonstante von Gemischen; siehe auch Millikan, Wied. Ann. **60**, 376 (1897).

Um also das Dolezaleksche Dampfspannungsgesetz indirekt durch die Molekularrefraktionen zu prüfen, sind die Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten von binären Flüssigkeitsgemischen vorgenommen worden.

Nach der Mischungsformel (2), die für ein ideales Gemisch gilt, müssen die Molekularrefraktionen natürlich geradlinig verlaufen. Höchstwahrscheinlich ist es nun, daß die Molekularrefraktion mit der Größe des Moleküls steigt (besonders bei Aenderung der Konstitution). So liegen die Molekularrefraktionen eines Gemisches, das eine gegenseitige Bindung eingeht, über der idealen Geraden. Dies findet also statt, besonders wenn Aenderungen in der Kohlenstoffbindung auftreten. Handelt es sich bei einem Gemisch um mehrfache Mole, so liegt die Kurve unter der Geraden. Der Charakter der Kurven steht ganz in Analogie mit den zugehörigen Dampfdruckkurven, nur daß bei den Dampfdrucken die Verbindungskurven unterhalb und die Assoziationskurven oberhalb jener Mischungsgeraden, also gerade umgekehrt wie bei den Molekularrefraktionen liegen. Es muß dann natürlich die Molekularkonstitution, die sich aus dem Refraktionsvermögen für Gemische ableiten läßt, die gleiche sein, wie sie sich aus den Dampfspannungen ergibt. Dies zu zeigen, ist der Zweck der nachstehenden Untersuchungen.

Das Verhalten der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen ist in der letzten Zeit von mehreren Forschern zum Gegenstand sehr sinnreicher und sorgfältiger Arbeiten[1]) gemacht worden. Jedoch ist diese Frage bisher weder theoretisch noch experimentell zu einem gewissen Abschluß gelangt.

So haben Cohen und Arons die Dielektrizitätskonstante eines Gemisches von Anilin und Benzol, Anilin und Xylol, Kanadabalsam und Benzol und fünf Mischungen von Benzol und Aethylalkohol bestimmt. Sie geben indessen die Zusammensetzung ihrer Mischungen nicht näher an; das Resultat ihrer Untersuchungen über eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung und den elektrischen Eigenschaften der Mischungen ist folgendes: „Bei den ersten Zu-

1) J. C. Philip, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 18 (1897); C. Linebarger, ebenda **20**, 131 (1896); P. Drude, ebenda **23**, 267 (1897); E. Cohen und L. Arons, Wied. Ann. **28**, 454 (1886); **33**, 13 (1888); Thwing, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 286 (1894); Jahn und Möller, ebenda **13**, 385 (1894); Coolidge. Wied. Ann. **69**, 125 (1899); Silberstein, ebenda **56**, 661 (1895); R. Millikan, ebenda **60**, 376 (1897); Bouty, Compt. rend. **114**, 533 u. 1421 (1892); F. Braun, Physik. Zeitschr. **5**, 199 (1904); Ficker, Leipziger Dissertation 1909, Die Dielektrizitätskonstante von Gemischen.

sätzen von Alkohol zum reinen Xylol ändert sich die Dielektrizitätskonstante sehr langsam."

Bouty untersuchte ebenfalls einige Mischungen von Alkohol und Benzol und stellte den Einfluß des Alkohols auf die Dielektrizitätskonstante der Mischung fest.

Thwing bestimmte in seiner Arbeit die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Mischungen von den Alkoholen mit Wasser. Er fand „Knicke" in den Kurven, und zwar von solchen Gemengen, die als eine der Komponenten das Wasser enthalten. Er schrieb diese „Knicke" der Bildung von Hydraten aus Wasser und der anderen Komponente zu.

Linebarger hat eine ganze Anzahl von Flüssigkeitsgemischen untersucht, so z. B. Benzol-Aethylacetat, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Toluol-Terpentin, Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff-Chloroform u. a. m. Außer den gemessenen Werten gibt er Zahlen für die Dielektrizitätskonstanten an, die nach der Gesellschaftsrechnung berechnet sind. Eine besonders gute Uebereinstimmung findet er jedoch nicht.

Endlich hat James C. Philip eingehende Untersuchungen über das dielektrische Verhalten von Flüssigkeitsgemischen angestellt. Er hat die Dielektrizitätskonstanten der Gemische Benzol-Aethyläther, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Aether-Chloroform gemessen, ferner Kurven von Alkoholgemischen aufgenommen, so z. B. Benzol-Aethylalkohol, Aethyläther-Aethylalkohol, Chloroform-Aethylalkohol. Philip hat zur Berechnung Formeln benutzt, die auf der Konstanz der beiden Ausdrücke:

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{und} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$$

beruhen, wo $n^2 = k$ ist (n bedeutet den Brechungsexponenten, d die Dichte, k die Dielektrizitätskonstante). Jedoch fast alle Gemische, besonders aber das Gemisch Aethyläther-Chloroform, ergaben ganz abweichende Resultate, so daß von Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gar keine Rede sein konnte. Philip hat verschiedentlich in seiner Arbeit schon die Vermutung ausgesprochen, daß das abweichende Verhalten z. B. des Aethyläther-Chloroform-Gemisches und der stark polymerisierten Alkohole seine Erklärung in einer intramolekularen Reaktion finden könnte; daß diese Vermutung tatsächlich richtig ist, wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden. Man ist dann imstande, aus der Art der Kurven die molekulare Konstitution des betreffenden Gemisches herauszulesen.

II. Apparate zur Messung der Dielektrizitätskonstanten.

Die Dielektrizitätskonstanten der Gemische sind allesamt in der Brückenanordnung gemessen worden. Da eine Nernstsche Kondensatorbrücke in der von Turner[1]) angegebenen verbesserten Form nicht zur Verfügung stand, so wurde eine bifilare Drahtmeßbrücke in der in Fig. 2 u. 3 dargestellten Schaltung verwandt. Der Ersatz der Kondensatoren in der Nernstschen Anordnung durch einen Brückendraht bringt natürlich den Uebelstand mit sich, daß die Brückenzweige verschiedene Widerstände besitzen. Dieser Nachteil ließ sich jedoch leicht ausgleichen durch Verwendung von Zylinderkondensatoren größerer Kapazität und durch Benutzung eines hinreichend kräftigen Wechsel-

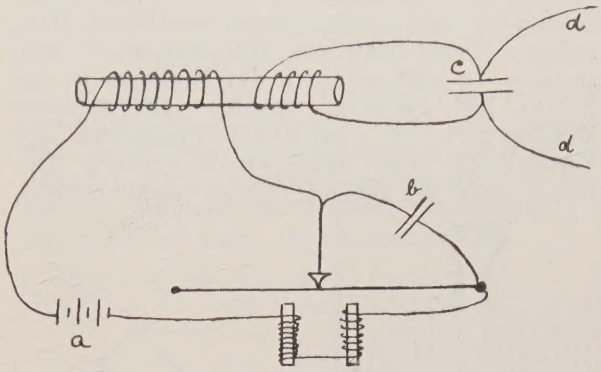


Fig. 2.

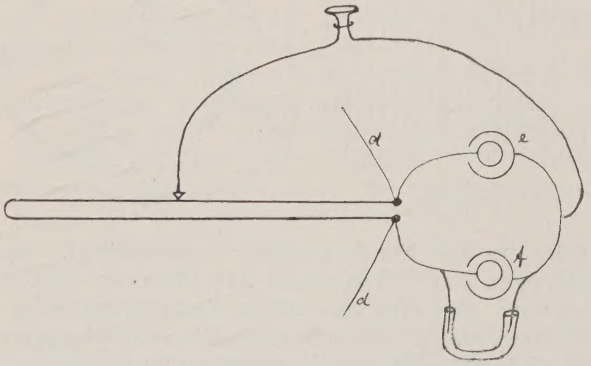


Fig. 3.

stromes zur Speisung der Brücke. Die Vorrichtung zur Erzeugung dieses Wechselstroms gibt (siehe Fig. 2) ein Saitenunterbrecher (nach Rubens[2])) unter Benutzung eines stark gespannten Stahldrahtes von 18 cm Länge und 0,8 mm Dicke. Der hierdurch etwa 800mal pro Sekunde unterbrochene Gleichstrom der Batterie a fließt durch die Primärspule des Transformators. b ist ein Funkenbrechkondensator. Die Sekundärspule konnte auf dem Eisenkern des Transformators verschoben werden. Sie war in dem annähernd roh abgestimmten Kondensator c geschlossen. Eine scharfe Abstimmung wurde ab-

1) L. Turner, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 385 (1900).

2) H. Rubens, Wied. Ann. **56**, 27 (1895).

sichtlich nicht herbeigeführt, da es aus bekannten Gründen vorteilhaft ist, mit unreinem Wechselstrom zu arbeiten. Parallel zu dem Kondensator wurde mittels der Drähte *d* die Brückenanordnung (Fig. 3) angeschlossen. Der Brückendraht bestand aus Manganin (Länge 2 m und Durchmesser 0,2 mm) und lag auf einer Hartgummileiste. Als Nullinstrument diente ein Siemenssches Präzisionstelephon. Die Kondensatoren *e* und *f* waren Zylinderkondensatoren in der in der Fig. 4 dargestellten Form. Ein solcher Kondensator besteht aus lauter koaxialen Messingröhren. Er ist nun so angefertigt, daß er aus zwei Systemen besteht, die ineinandergesetzt werden. Beide Systeme sind durch Fiber isoliert. Dreht man das eine System in dem anderen, so darf natürlich das Minimum in der Brücke nicht geändert werden. Die äußerste Messingröhre ist wegen des Eingießens der Flüssigkeiten etwas höher als die anderen. Der Durchmesser der äußersten Röhre beträgt 100 mm,

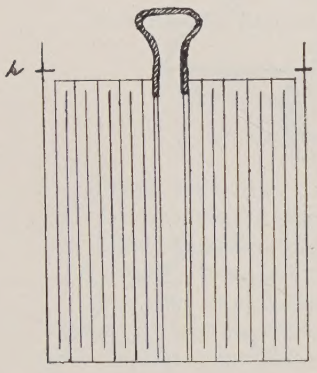


Fig. 4.

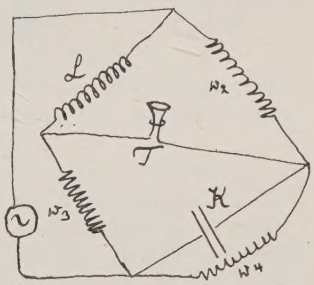


Fig. 5.

während der Plattenabstand 2 mm beträgt. Es ist dann der Durchmesser der innersten Röhre 19 mm. Der eine der beiden Zylinderkondensatoren wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, während der andere bei allen Messungen nur Luft als Dielektrikum enthielt. Zur Vermeidung einer allzu einseitigen Brückeneinstellung wurde der mit Flüssigkeit zu füllende Kondensator 9 cm hoch, der andere dagegen 11 cm hoch genommen. Um den Fehler, der durch das Verdampfen der Flüssigkeitsgemische entsteht, zu vermindern, sind auf den Kondensatoren Fiberplatten angebracht, die sie vollkommen verschließen. Beim Füllen der Kondensatoren muß darauf geachtet werden, daß stets die Flüssigkeiten nahezu dieselbe Höhe haben, da wir sonst andere Kapazitäten erhalten und somit für die Dielektrizitätskonstanten falsche Werte bekommen. Da die Kondensatoren stets bis zur Höhe *h* gefüllt waren, so machen kleine Abweichungen in der Füllhöhe im Resultat keinen Unterschied, da hierdurch die ohnehin schon als Korrektionsglied auftretende Kapazität der Zuleitung wenig geändert wird. Um ein ganz scharfes Minimum im Telephon zu bekommen, muß vor allem auf gute Isolation gesehen werden. So ist die Brücke selbst isoliert aufgestellt, und alle Verbindungsdrähte laufen durch Glasröhren. Ebenfalls stehen die beiden Kondensatoren auf Glasfüßen. Um auch den Kraftlinienverlauf von einem Kondensator zum anderen auf ein Minimum herabzudrücken, sind die beiden äußeren Belegungen miteinander verbunden, und somit ist erreicht, daß bei beiden Kondensatoren die äußeren Belegungen auf gleichem Potential sind.

III. Methode zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten.

Um die Dielektrizitätskonstanten selbst zu bestimmen, kann man selbstverständlich nicht die einfache Beziehung benutzen, nach der die Dielektrizitätskonstante eines Mediums definiert wird als das Verhältnis der Kapazität eines Leitersystems im ganz von dem Medium erfüllten Raum zur Kapazität desselben Systems, wenn bei unveränderter Lage das Medium entfernt wird. Bei genaueren Bestimmungen [1]) muß natürlich die Kapazität der Zuleitungen mit in Betracht gezogen werden. Ich bezeichne die Kapazität des kleinen Kondensators bis zu der Höhe, bis zu welcher er mit Flüssigkeit gefüllt ist, mit C_1, die Kapazität der Zuleitungen zu diesem Kondensator, insgesamt derjenigen, die sich noch in dem Kondensator über dem Flüssigkeitsniveau befindet, mit c_1'. Die Kapazität des großen Kondensators, insgesamt der der Zuleitungen sei C_2. Dann messe ich zunächst in der Brücke das Verhältnis:

$$\frac{C_1 + c_1'}{C_2} = a,$$

Fülle ich jetzt den kleinen Kondensator mit einer Flüssigkeit von der Dielektrizitätskonstante k_a, so wird die Kapazität dieses Kondensators $(k_a C_1 + c_1')$. Ich messe dann in der Brücke das Verhältnis b und erhalte:

$$k_a \cdot C_1 + c_1' = C_2 \cdot b.$$

Drittens bestimme ich die Kapazität von $(C_1 + c_1')$, und zwar nach der Maxwellschen Anordnung durch Vergleich mit einer Selbstinduktion. Ist diese L, W_1 ihr Widerstand, K die zu messende Kapazität, der ein Widerstand W_4 parallel geschaltet ist, W_2 und W_3 die Vergleichswiderstände, T endlich das Telephon, so ergibt sich durch Ausrechnung [2]):

$$W_1 : W_2 = W_3 : W_4,$$

$$\frac{L}{K} = W_2 \cdot W_3.$$

---

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 622 (1894).

2) Siehe Orlich, Kapazität und Induktivität.

Nach dieser Methode ist die Kapazität $(C_1 + c_1')$ bestimmt worden. Endlich wurde die Kapazität C_1 nach der von Kohlrausch[1]) angegebenen Methode absolut gemessen. Durch Bestimmung der Widerstandskapazität des mit 0,1 n. Chlorkaliumlösung gefüllten Kondensators. Ist $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, W ihr Ohmscher Widerstand, so ist:

$$C_1 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1}{W \cdot \varkappa}.$$

Es ergibt sich dann für die Dielektrizitätskonstante der betreffenden Flüssigkeit:

$$k_a = 1 + \frac{C_1 + c_1'}{C_1} \cdot \frac{b - a}{a}.$$

Wenn mir die Dielektrizitätskonstante dieser Eichflüssigkeit (reiner Aethyläther) bekannt ist, so kann ich sämtliche anderen Dielektrizitätskonstanten berechnen, und zwar geschieht dies mit folgenden drei Gleichungen:

$$C_1 + c_1' = C_2 \cdot a,$$
$$k_a C_1 + c_1' = C_2 \cdot b,$$
$$k \cdot C_1 + c_1' = C_2 \cdot t,$$

wo k die Dielektrizitätskonstante einer beliebigen Flüssigkeit ist. Es ergibt sich für k folgender Wert:

$$k = k_a - (k_a - 1) \cdot \frac{b - t}{b - a}.$$

Zur Prüfung dieser Methode wurde die Dielektrizitätskonstante von Aether gemessen; es ergab sich ein Wert von 4,362 bei 20 °, der mit dem von Turner bei 18 ° gemessenen Wert von 4,365 gut übereinstimmt. Was nämlich den Genauigkeitsgrad dieser Methode anbelangt, so ist das Minimum in der Brücke so scharf zu erhalten, daß ich bis auf $^1/_{10}$-Teilstrich genau ablesen kann. Fülle ich den einen Kondensator mit einer leitenden Flüssigkeit, so bekomme ich infolge der Leitfähigkeit kein scharfes Minimum. Diese Leitfähigkeit muß nach dem Vorgange von Nernst durch einen Widerstand kompensiert werden. Für diese Zwecke ist ein Flüssigkeitswiderstand Nernstscher Konstruktion gewählt. Als Flüssigkeit nahm ich zuerst eine Lösung von Borsäure und Mannit; jedoch war es für den vorliegenden Zweck ausreichend, ein Gemisch von Leitungswasser und destilliertem Wasser zu nehmen, da es sich ja nicht um Messung, sondern nur um Kompensation der Leitfähigkeit handelte[2]).

Für die Kapazitäten erhielt ich folgende Werte:

$$C_1 + c_1' = 0{,}001\,02\ Mi,$$
$$C_2 = 0{,}001\,18\ Mi,$$
$$C_1 = 0{,}000\,956\ Mi.$$

Die Zuleitungen usw. bei dem kleinen Kondensator ergeben also die Kapazität:

$$c_2' = 0{,}000\,064\ Mi.$$

Wir sehen also, daß diese ungefähr 6 % ausmachen, mithin ziemlich beträchtlich sind.

Als Eichflüssigkeit nahm ich reinen Aethyläther; für diesen berechnet sich die Dielektrizitätskonstante bei einer Temperatur von 20 ° zu:

$$k_a = 4{,}362.$$

IV. Beziehungen der Dielektrizitätskonstanten und des langwelligen Refraktionsvermögens binärer Gemische zur molekularen Beschaffenheit.

1. Das Gemisch Aethyläther-Chloroform.

Bei Stoffen, die im flüssigen Zustande nicht assoziiert sind und sich gegenseitig nicht binden, muß nach den oben gegebenen theoretischen Gesichtspunkten die Molekularrefraktion des Gemisches sich aus den Molekularrefraktionen der Komponanten nach der Mischungsregel:

$$\frac{k_g - 1}{k_g + 2} \cdot \frac{m_a q_a + m_b q_b}{D_g} = \frac{k_a - 1}{k_a + 0} \cdot \frac{m_a}{D_a} \cdot q_a + \frac{k_b - 1}{k_b + 2} \cdot \frac{m_b}{D_b} \cdot q_b \qquad (3)$$

berechnen lassen. Wie bereits erwähnt, verläuft in diesem idealen Fall die Molekularrefraktion des Gemisches geradlinig.

In vielen Fällen treten aber große Abweichungen von dieser idealen Geraden auf, so besonders auch bei dem Gemisch Aethyläther-Chloroform. Die Abweichungen von dieser Geraden sind positiv, d. h. die Molekularrefraktionen der Gemische sind größer, als wenn sie ideal verlaufen würden. Es ist nun dies Gemisch bei den drei Temperaturen 5, 20 und 26 ° gemessen worden. Dazwischen ist noch eine Kurve von den Dielektrizitätskonstanten bei 18 ° aufgenommen, und zwar ist diese der Philipschen Arbeit entnommen. Diese Kurve reiht sich schön in unsere Dielektrizitätskonstantenkurven ein. Zugleich sehen wir daraus, daß unsere Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten keineswegs den anderen an Genauigkeit nachsteht.

Da die Dampfdrucke dieses Gemisches, ebenso wie die Dielektrizitätskonstanten, bei 19 bezw. 20 ° gemessen sind, so kann man beide Kurven gut miteinander vergleichen. Aus der Dampfdruckkurve[1]) finden wir theoretisch bestätigt, daß Aether und Chloroform beim Vermischen eine Verbindung eingehen, und zwar tritt hierbei die Reaktion auf:

Chloroform + Aether = Chloroformäther.

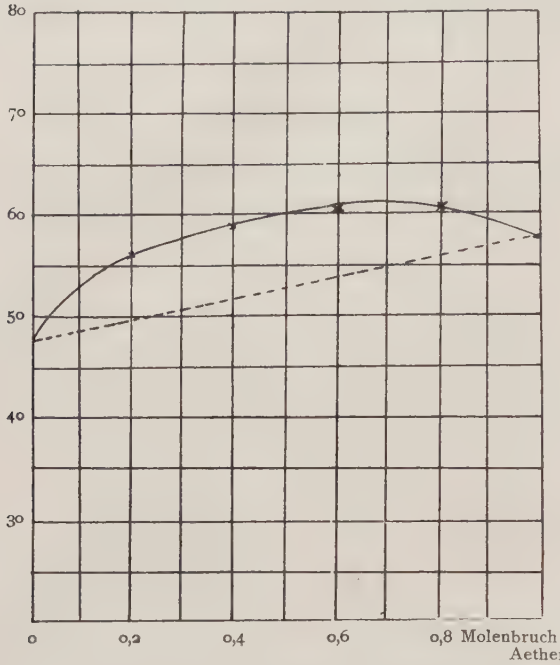
---

1) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 615.

2) Der Temperaturkoeffizient spielt keine Rolle, da die Leitfähigkeit nur kompensiert, aber ihrer Größe nach nicht bekannt zu sein braucht.

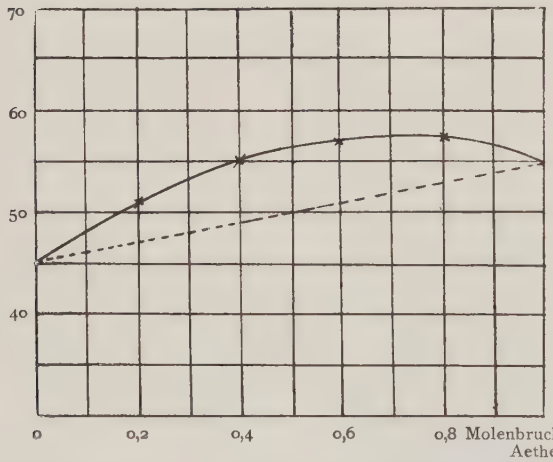
1) F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 191 (1910).

Wie aus den Molekularrefraktionskurven ersichtlich (Fig. 6, 7 u. 8), nimmt die Abweichung von der Geraden mit abnehmender Temperatur zu; je höher die Temperatur, desto geringer die Abweichung. Die Ergebnisse der Messungen sind nun in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben.



Molekularrefraktion: Aethyläther-Chloroform bei 5 °.

Fig. 6.



Molekularrefraktion: Aethyläther-Chloroform bei 20 °.

Fig. 7.

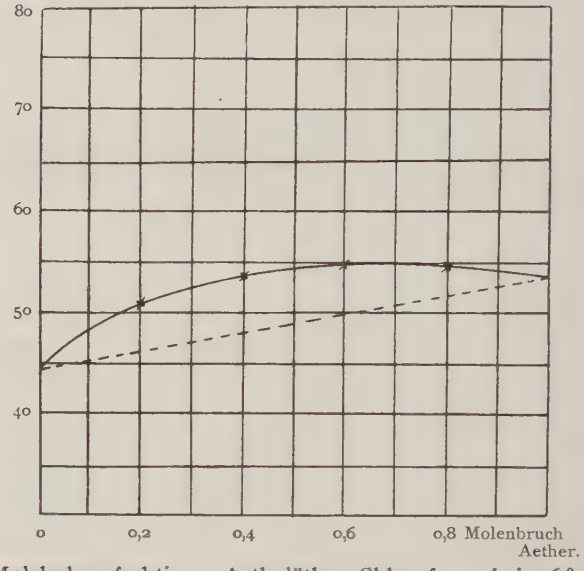
k_g bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Gemisches, D_g seine Dichte und R_g die spezifische Refraktion. Wenn das Aether-Chloroformgemisch sich ideal verhielte, so müßten seine Molekularrefraktionen die Gleichung (3) erfüllen. Die linke Seite der Gleichung bezieht sich dann auf die gemessene Molekularrefraktion (siehe die Tabellen) und die rechte Seite auf die berechnete. Wir sehen aber aus den Tabellen, daß zwischen beiden keine Uebereinstimmung herrscht, wie es ja auch nach der Dolezalekschen Theorie nicht sein kann. Für die Molekulargewichte hatten wir gesetzt:

$m_a = 74{,}08$ (Aethyläther),
$m_b = 119{,}39$ (Chloroform).

Tabelle 1.

Aether-Chloroform bei 5 °.

Molbruch Aether	k_g	D_g	R_g	Molekul.-Refrakt. gemessen	Molekul.-Refrakt. berechnet	Differenz
0,0	5,646	1,5159	0,401	47,9	—	—
0,2	7,100	1,3150	0,510	56,2	49,8	6,4
0,4	7,228	1,1647	0,580	58,7	51,8	6,9
0,6	6,907	1,0176	0,652	60,1	53,7	6,4
0,8	6,061	0,8548	0,731	60,8	55,7	5,1
1,0	4,930	0,7290	0,778	57,6	—	—



Molekularrefraktion: Aethyläther-Chloroform bei 26 °.

Fig. 8.

Tabelle 2.

Aether-Chloroform bei 20 °.

Molbruch Aether	k_g	D_g [1])	R_g	Molekularrefraktion gemessen	Molekularrefraktion berechnet	Differenz	$R_g(m_a x_a + m_{ac} x_{ac} + m_c x_c)$
0,0	4,857	1,4846	0,379	45,2	—	—	45,2
0,2	5,627	1,3081	0,464	51,2	47,2	4,0	61,4
0,4	5,940	1,1434	0,545	55,2	49,1	6,1	74,8
0,6	5,645	0,9890	0,615	56,7	51,0	5,7	78,8
0,8	5,202	0,8450	0,691	57,5	52,9	4,6	72,7
1,0	4,362	0,7135	0,741	54,9	—	—	54,9

1) Die Dichten des Aether-Chloroformgemisches bei 20 ° sind im Institut von W. Deutschmann gemessen (siehe Dissertation, Berlin 1911: Die Volumänderungen binärer Gemische).

Wie wir sehen, findet zwischen gemessener und berechneter Molekularrefraktion keine Uebereinstimmung statt. Daraus folgt, daß beim Mischen intramolekulare Aenderungen stattfinden, wie be-

Tabelle 3.

Aether-Chloroform bei 26 °.

Molbruch Aether	k_g	D_g	R_g	Molekul.-Refrakt. gemessen	Molekul.-Refrakt. berechnet	Differenz
0,0	4,540	1,4671	0,3711	44,3	—	—
0,2	5,048	1,2448	0,4611	50,9	46,1	4,8
0,4	5,289	1,1079	0,5311	53,8	48,0	5,8
0,6	5,091	0,9728	0,5931	54,7	49,8	4,8
0,8	4,682	0,8334	0,6611	55,0	51,7	3,3
1,0	4,137	0,7076	0,7221	53,5	—	—

reits auch aus den Dampfdruckkurven geschlossen wurde [1]). Hier ist gezeigt worden, daß Aether und Chloroform eine Verbindung eingehen, und zwar ist die Verbindung derart, daß ein Molekül Aether sich mit einem Molekül Chloroform verbindet. Unter dieser Annahme wollen wir nun auch die Molekularrefraktionen dieses Gemisches berechnen. Das Gemisch enthalte nun pro Molekül Aether ν Moleküle Chloroform. Bezeichnen wir mit z_a und z_c die Zahl der noch unverbundenen Moleküle von Aether und Chloroform, mit z_{ac} die Molekülzahl der entstandenen Verbindung, so ist:

$$z_a + z_{ac} = 1,$$

$$z_c + z_{ac} = \nu = \frac{q_c}{q_a}$$

Dann sind die wahren Molenbrüche gegeben durch:

$$x_a = \frac{z_a}{z_a + z_{ac} + z_c},$$

$$x_{ac} = \frac{z_{ac}}{z_a + x_{ac} + z_c},$$

$$x_c = \frac{z_c}{z_a + z_{ac} + z_c}.$$

Der analytische Molenbruch ist durch folgende Gleichung mit den wahren Molenbrüchen verbunden:

$$q_a = \frac{x_a + x_{ac}}{1 + x_{ac}}.$$

Um die Molekülzahl z_{ac} der entstandenen Verbindung angeben zu können, muß aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$x_{ac} = K \cdot x_a \cdot x_c$$

die Gleichgewichtskonstante bekannt sein. Denn für z_{ac} ergibt sich der Ausdruck:

$$z_{ac} = \frac{1}{2 q_a}\left\{1 - \sqrt{1 - 4 q_a q_c \frac{K}{K+1}}\right\}.$$

Wenn also x bekannt ist, so ist man imstande, die ganze molekulare Beschaffenheit des Gemisches anzugeben.

Unter diesen Umständen kann die Gleichung (3) für die Molekularrefraktion nicht mehr gelten.

1) F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 191 (1910).

Wir haben dann bei dem Aether-Chloroformgemisch nicht mehr zwei Komponenten, sondern drei, nämlich den unverbundenen Aether, das unverbundene Chloroform, und die Verbindung Chloroformäther. Es müssen demgemäß auch statt der analytischen Molenbrüche die wahren Molenbrüche gesetzt werden. Ist dann R_g die spezifische Refraktion des Gemisches, R_a, R_{ac}, R_c die der drei Komponenten, p_a, p_{ac}, p_c die Massen der drei Bestandteile in 1 g Mischung, wo also:

$$p_a + p_{ac} + p_c = 1$$

ist, so ergibt sich für die spezifische Refraktion des Gemisches:

$$R_g = R_a \cdot p_a + R_{ac} \cdot p_{ac} + R_c \cdot p_c.$$

Aus dieser Formel ergibt sich dann durch Einführung der wahren Molenbrüche x_a, x_{ac}, x_c folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} &R_g (m_a x_a + m_{ac} x_{ac} + m_c x_c) \\ &= R_a m_a \cdot x_a + R_{ac} \cdot m_{ac} x_{ac} + R_c m_c x_c \end{aligned} \qquad (4)$$

Die linke Seite entspricht der wahren Molekularrefraktion des Gemisches, vorausgesetzt natürlich, daß eine gegenseitige Bindung der beiden Komponenten auftritt.

Aus den Dampfdruckmessungen für 19 ° hat Dolezalek nun die Verbindungskonstante berechnet; er fand:

$$K = 1,7.$$

Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die folgende molekulare Konstitution:

Tabelle 4.

Das Gemisch Aether-Chloroform bei 20 °.

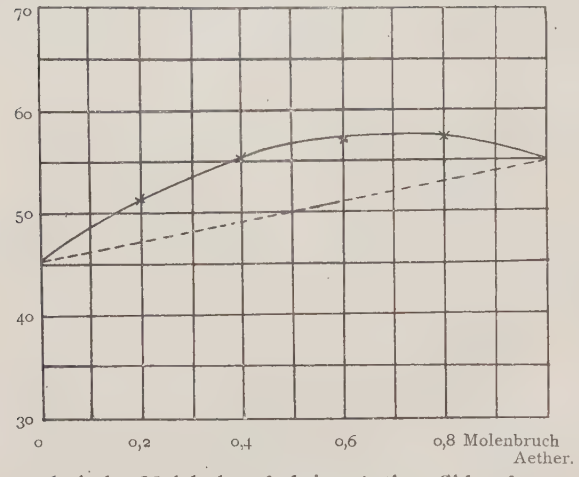
q_a	Z_a	Z_{ac}	Z_c	$1 + \nu$
0,1	0,397	0,603	8,397	10,000
0,2	0,432	0,568	3,432	5,000
0,3	0,477	0,523	1,811	3,333
0,4	0,536	0,464	1,036	2,500
0,5	0,6084	0,3916	0,6084	2,000
0,6	0,690	0,309	0,357	1,667
0,7	0,776	0,224	0,205	1,429
0,8	0,558	0,142	0,108	1,250
0,9	0,933	0,067	0,044	1,111

Tabelle 5.

q_a	x_a	x_{ac}	x_c
0,1	0,040	0,120	0,840
0,2	0,086	0,228	0,686
0,3	0,143	0,314	0,543
0,4	0,214	0,372	0,414
0,5	0,304	0,392	0,304
0,6	0,414	0,372	0,214
0,7	0,543	0,314	0,143
0,8	0,686	0,228	0,086
0,9	0,840	0,120	0,040

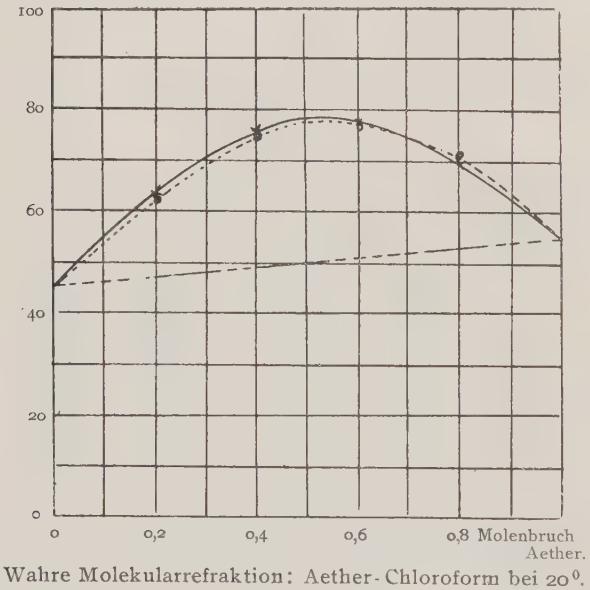
Nun kann man die wahren Molekularreaktionen des Aether-Chloroformgemisches angeben. Wenn wir also mit den „analytischen" Molekularrefraktionen rechnen, bekommen wir auf

der linken Seite der Gleichung (3) eine Kurve, die deutlich ein Maximum zeigt, für die rechte Seite erhält man die Gerade (siehe Fig. 9). Es können beide Seiten niemals identisch werden; und wenn die Versuchsfehler noch so groß wären, aus der Kurve, die einen ganz regelmäßigen Verlauf hat, könnte niemals die



Analytische Molekularrefraktion Aether-Chloroform bei 20 °.

Fig. 9.



Wahre Molekularrefraktion: Aether-Chloroform bei 20 °.

Fig. 10.

Gerade werden. Wenn wir statt dessen die „wahren" Molekularrefraktionen einführen (siehe Tabelle 2, letzte Spalte), so ergibt sich die Kurve Fig. 10. Es gibt dann die rechte Seite der Gleichung (4) denselben Verlauf wie die linke Seite; und wir finden eine schöne Uebereinstimmung zwischen beiden Kurven, wie die Figur zeigt, was bei dem vorigen niemals möglich gewesen wäre. (In Fig. 10 bedeutet die gestrichelte Kurve die gemessene, die andere die theoretische.) Man sieht also, daß beide Kurven vollkommen denselben Charakter haben.

Als Mittelwert für die Molekularrefraktion der Verbindung ergibt sich:

$$R_{ac} \cdot m_{ac} = 123{,}22.$$

Es ist möglich, daß die geringen Abweichungen zwischen der linken und der rechten Seite der Gleichung (4), die also nur die wahren Molekularrefraktionen des Gemisches darstellen, von den Versuchsfehlern herrühren; es kann aber diese Abweichung auch von der geringen Assoziation des Chloroforms herrühren. Jedenfalls liegt diese Abweichung der theoretischen Kurve von der gemessenen in diesem Sinn. Es findet sich eine ganz analoge Abweichung zwischen der theoretischen und gemessenen Kurve auch bei der entsprechenden Dampfdruckkurve. Aus all dem ergibt sich, daß das Aether-Chloroformgemisch eine Verbindung eingeht, wie sie bereits aus den Dampfspannungskurven erschlossen wurde.

Interessant ist es noch, den Unterschied zu sehen, der dadurch entsteht, daß man zuerst die sogen. „analytische Molekularkonstitution" des Gemisches:

$$m_a q_a + m_b q_b$$

ansetzt und dann die „wahre Molekularkonstitution":

$$m_a x_a + m_{ac} x_{ac} + m_c x_c.$$

Die folgende Tabelle zeigt den Unterschied zwischen beiden bei 20 °.

Tabelle 7.

q_a	$m_a q_a + m_b q_b$	$m_a x_a + m_{ac} x_a + m_c x_c$
0,0	119,39	119,39
0,2	110,33	132,38
0,4	101,27	137,25
0,6	92,194	128,19
0,8	83,142	105,18
1,0	74,080	74,080

Die wahre Molekularkonstitution kann natürlich nur berechnet werden, wenn die Verbindungskonstante bekannt ist. Jedenfalls ist es klar, daß auch nur die wahren Molekularrefraktionen wirklich theoretische Bedeutung haben. Nur aus ihnen kann man genau die molekulare Beschaffenheit des Gemisches erschließen (siehe Fig. 10). Die Kurven der analytischen Molekularrefraktion haben nur insofern Bedeutung, als sie uns von vornherein ein Bild davon geben, was für eine molekulare Umwandlung in dem Gemisch stattgefunden hat; so können wir bei dem Aether-Chloroformgemisch daraus, daß die analytischen Molekularrefraktionskurven konkav gegen die Abszissenachse verlaufen, sofort schließen, daß Aether und Chloroform eine Verbindung eingehen. Wie aber diese Verbindung

beschaffen ist, das sagt uns erst die wahre Molekularrefraktionskurve.

Wenn wir uns nun in Fig. 11 den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ansehen, so sehen wir ebenso wie bei den Molekularrefraktionen die konkave Gestalt der Kurven. Man hat somit einen ganz rohen Anhaltspunkt an die Dielektrizitätskonstantenkurve. Auch bei ihnen nimmt die Abweichung von der Geraden mit abnehmender Temperatur zu.

Für die Temperatur von 20 ° ist das Aether-Chloroformgemisch eingehend untersucht worden. Für die anderen Temperaturen sind die Gleichgewichtskonstanten noch nicht bekannt. Jedenfalls sieht man aber aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten, daß die Kurven ganz analog verlaufen. Man erkennt auch deutlich das Wachsen der Gleichgewichtskonstanten mit abnehmender Temperatur.

Für 20 ° erhielten wir nun als Mittelwert für die Molekularrefraktion der Verbindung:

$$R_{ac} \cdot m_{ac} = 123{,}22.$$

Wenn man die Dichte der Verbindung kennt, ist man imstande, die Dielektrizitätskonstante der Verbindung auszurechnen:

$$\frac{k_{ac} - 1}{k_{ac} + 2} \cdot \frac{m_{ac}}{D_{ac}} = 123{,}22.$$

Die Dichte der Verbindung ergab sich aus den Messungen von W. Deutschmann zu:

$$D_{ac} = 1{,}0892.$$

Da das Molekulargewicht der Verbindung:

$$m_{ac} = 193{,}47$$

ist, so ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante der Verbindung:

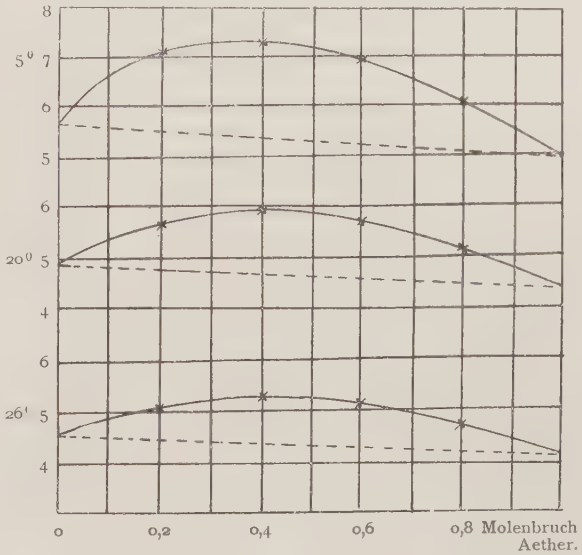
$$k_{ac} = 7{,}801.$$

Wenn man diesen Wert mit den Dielektrizitätskonstanten der Komponenten vergleicht, so erscheint dieser sehr plausibel.

Jedenfalls ist aus all diesem zu ersehen, daß das Gemisch Aether-Chloroform eine Verbindung eingeht, wie sie Dolezalek aus den Dampfdruckmessungen errechnet hat. Jedenfalls besteht bei den Molekularrefraktionen dieses Gemisches eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Daraus folgt, daß man bei diesen Methoden dieselbe molekulare Konstitution erhält, wie sie sich aus den Dampfspannungsmessungen ergibt.

2. Das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

Als zweiten Fall für ein binäres Gemisch wählen wir ein solches, bei dem die eine Komponente assoziiert ist, während die andere sich ideal verhält. Ein solches Gemisch ist Benzol-Tetrachlorkohlenstoff. Da nach Fig. 1 die entsprechende Dampfdruckkurve[1]) dem Typus *c* angehört, also über der Geraden liegt, so wird bei der Molekularrefraktion diese Kurve unterhalb jener Geraden liegen. Dieses Gemisch ist bei den drei Temperaturen von 18 °, 50 °, 65 ° gemessen worden. Wir sehen aus den folgenden Figuren schon auf den ersten Blick, daß mit abnehmender Temperatur die Abweichungen von der Mischungsgeraden immer größer werden. [Diese Gerade sei Mischungsgerade genannt, weil sie in der Gleichung (2) der rechten Seite entspricht, d. h. den Mischungen zweier Komponenten, vorausgesetzt, daß diese ideal sich verhalten.] Wie bereits angedeutet, rühren diese Abweichungen von der Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes her. Dies kann man bei den Partialdruckmessungen experimentell sehr schön



Dielektrizitätskonstanten des Aether-Chloroform-gemisches.

Fig. 11.

prüfen. Führt man nämlich zu der reinen assoziierten Flüssigkeit eine geringe Menge der nicht assoziierten hinzu, so werden durch die Verdünnung sofort die Doppelmole der assoziierten Flüssigkeit gespalten, der Molekularzustand also geändert. Es muß mithin der Partialdruck stark ansteigen. Setzt man dagegen zu der idealen Flüssigkeit ein wenig von der assoziierten Flüssigkeit hinzu, so wird zunächst der Partialdruck wenig von der Mischungsgeraden abweichen, da die assoziierte Flüssigkeit bei der großen Verdünnung fast ganz in Einfachmoleküle zerspalten ist. Man sieht also, daß auf der Seite, wo die große Ausbuchtung der Kurve ist, die assoziierte Komponente ist, während auf der anderen Seite die ideale ist. Dies ist ebenso bei den Molekularrefraktionen; auch bei den Dielektrizitätskonstantenkurven prägt sich dies aus (siehe Fig. 18).

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Messungen bei den drei Temperaturen

1) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

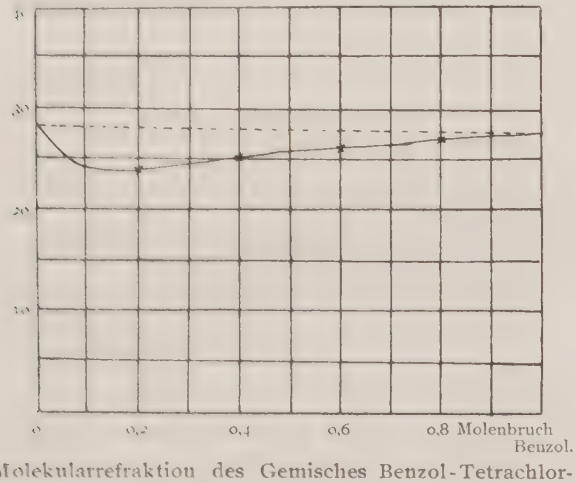
(18 °, 50 °, 65 °) angegeben. q_b und q_c sind die analytischen Molenbrüche von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. In den Tabellen bezieht sich die gemessene und berechnete Molekularrefraktion wieder auf die linke und rechte Seite der Gleichung:

$$\frac{k_g - 1}{k_g + 2} \cdot \frac{m_b q_b + m_c q_c}{D_g} = \frac{k_b - 1}{k_b + 2} \cdot \frac{m_b q_b}{D_b} + \frac{k_c - 1}{k_c + 2} \cdot \frac{m_c q_c}{D_c}.$$

Es sind:

$$m_b = 78{,}05,$$
$$m_c = 153{,}84,$$

die Molekulargewichte des Benzols und des Tetrachlorkohlenstoffes.



Molekularrefraktion des Gemisches Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 18 °.

Fig. 12.

Tabelle 11.

Molekularrefraktion: Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 18 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	Molekularrefraktion gemessen	Molekularrefraktion berechnet	Differenz
0,0	2,248	1,5956	28,3	—	—
0,2	2,031	1,4596	24,3	28,3	— 4,0
0,4	2,111	1,3220	25,3	28,2	— 2,9
0,6	2,145	1,1782	26,2	28,2	— 2,0
0,8	2,279	1,0325	27,0	28,1	— 1,1
1,0	2,398	0,8829	28,1	—	—

Tabelle 12.

Molekularrefraktion: Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 50 °.

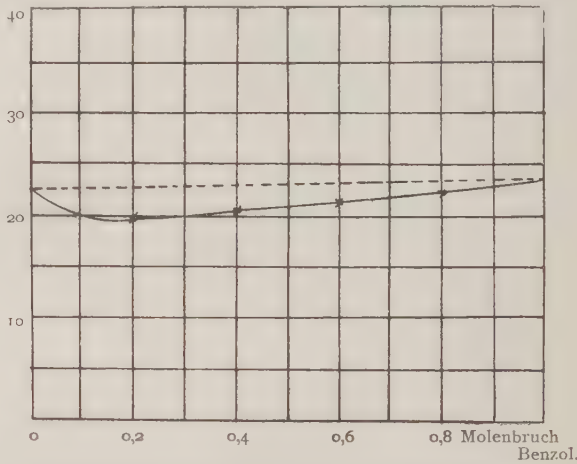
Molbruch Benzol	k_g	D_g	Molekularrefraktion gemessen	Molekularrefraktion berechnet	Differenz
0,0	1,874	1,5328	22,6	—	—
0,2	1,764	1,4062	20,0	22,8	— 2,8
0,4	1,823	1,2728	21,0	23,0	— 2,0
0,6	1,879	1,1349	21,7	23,2	— 1,5
0,8	1,938	0,9950	22,3	23,3	— 1,0
1,0	2,026	0,8487	23,5	—	—

Tabelle 13.

Molekularrefraktion: Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 65 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	Molekularrefraktion gemessen	Molekularrefraktion berechnet	Differenz
0,0	1,691	1,5033	19,2	—	—
0,2	1,650	1,3725	18,0	19,5	— 1,5
0,4	1,693	1,2412	18,8	19,8	— 1,0
0,6	1,745	1,1070	19,6	20,1	— 0,5
0,8	1,803	0,9712	20,3	20,4	— 0,1
1,0	1,851	0,8325	20,8	—	—

Wenn wir uns in den Tabellen die Abweichungen der Kurven von der Mischungsgeraden ansehen, so werden diese deutlich mit zunehmender Temperatur geringer, d. h. die



Molekularrefraktion Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 50 °.

Fig. 13.

Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Wenn wir mit der Temperatur noch höher gehen, so müssen wir bald zu der gelangen, bei welcher die Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes vollkommen verschwindet, das Gemisch also ideal verläuft. In unseren Messungen sind wir nicht höher als bis 65 ° gegangen, da sonst die Fehler, die durch das Verdampfen auftreten, zu groß werden. Wollte man bei diesen höheren Temperaturen noch Messungen vornehmen, so müßte man geschlossene Kondensatoren haben.

Wir hatten es als sehr wahrscheinlich hingestellt, daß die Molekularrefraktion mit der Größe des Moleküls wächst. Bei den Aufspaltungen von zweifachen Molekülen, wie das hier bei dem Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff der Fall ist, muß demnach die Molekularrefraktion fallen. Sie sinkt unter die Mischungsgerade, und zwar um so mehr, je mehr Doppelmoleküle sich aufspalten; d. h. je mehr Assoziation vorhanden ist, desto größer ist auch die Abweichung von der Mischungsgeraden für ein bestimmtes Gemisch. Nun kann auch einmal

der Fall vorkommen, daß bei der Aufspaltung neue Kohlenstoffbindungen auftreten und demgemäß die Molekularrefraktion steigt. Im allgemeinen aber wird dies nicht in Betracht kommen. In den Fig. 12, 13, 14 sind die Kurven für die Molekularrefraktion des Gemisches bei 18°, 50°, 65° dargestellt.

Wenn das Kohlenstofftetrachlorid nur Monomoleküle enthielte, so hätten wir ein ideales Gemisch, und die Verbindungsgerade der beiden Komponenten, von denen also eine jede nur Monomoleküle enthielte, wäre die ideale Gerade. Da aber der Tetrachlorkohlenstoff auch Doppelmole enthält, so ist die Molekularrefraktion größer; die Verbindungsgerade der gemessenen Molekularrefraktion des Tetrachlorkohlenstoffes mit der von Benzol gibt dann die Mischungsgerade, d. h. auf ihr liegen die Werte, die die rechte Seite der letzten Gleichung gibt. Wir haben somit bei Assoziationsgemischen zwischen der idealen Geraden (AC) und der Mischungsgeraden (BC) zu unterscheiden (siehe Fig. 15).

Je mehr eine Flüssigkeit assoziiert ist, desto größer ist die Entfernung des Punktes B von A. Mithin ist die Abweichung der Kurve von der idealen Geraden (AC) eigentlich diejenige, die theoretische Bedeutung hat. Je größer also die Abweichung der Kurve BC von der idealen Geraden AC ist, desto stärker ist die eine Komponente assoziiert. Bei dem Aether-Chloroformgemisch fällt die ideale Gerade mit der Mischungsgeraden zusammen.

Analog wie bei dem Aether-Chloroformgemisch muß in diesem Fall auch statt der analytischen Molekularkonstitution die wahre Molekularkonstitution eingeführt werden. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn die Assoziationskonstante aus dem Massenwirkungsgesetz bekannt ist.

Das betrachtete Gemisch bestehe aus einem Molekül Benzol und ν Molekülen Tetrachlorkohlenstoff. Es gilt dann für die Bildung von Doppelmolekülen aus Einfachmolekülen die Gleichung:

$$2\,CCl_4 = (CCl_4)_2.$$

Aus ν Molekülen Tetrachlorkohlenstoff mögen sich nun z_1 Einfachmoleküle und z_2 Doppelmoleküle bilden. Dann gilt:

$$z_1 + 2\,z_2 = \nu.$$

Ist ξ der wahre Molenbruch des Benzol, x_1 und x_2 die wahren Molenbrüche der Monomole und der Bimole des Tetrachlorkohlenstoffes, so ergibt sich:

$$\xi = \frac{1}{1 + z_1 + z_2},$$

$$x_1 = \frac{z_1}{1 + z_1 + z_2},$$

$$x_2 = \frac{z_2}{1 + z_1 + z_2},$$

woraus wieder die Molenbruchdefinition folgen muß:

$$\xi + x_1 + x_2 = 1.$$

Für diesen Fall lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$x_2 = K \cdot x_1^2,$$

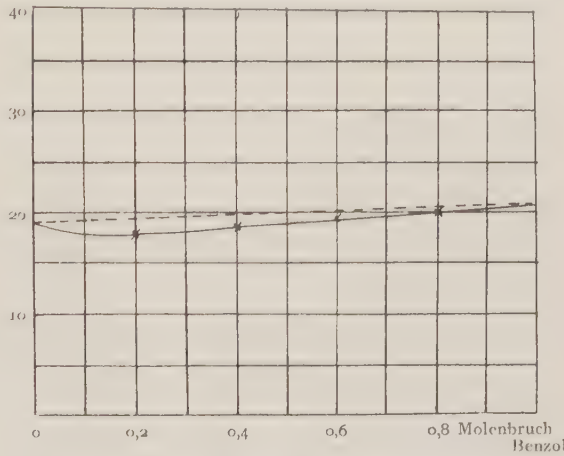
wo K die Assoziationskonstante ist. Der analytische Molenbruch ist mit dem wahren durch die Relation:

$$q_b = \frac{\xi}{\xi + x_1 + 2\,x_2} = \frac{\xi}{1 + x_2}$$

verbunden. Führen wir nun die wahre Molekularkonstitution ein, so lautet für das Assoziationsgemisch die Mischungsregel:

$$R_g\,(m_b\,\xi + m_1\,x_1 + m_2\,x_2) = R_b \cdot m_b \cdot \xi + R_1 \cdot m_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot m_2 \cdot x_2, \quad (9)$$

wo R_b, R_1, R_2 die spezifischen Refraktionen des Benzols, der Monomole und der Bimole des



Molekularrefraktion Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 65°.

Fig. 14.

Tetrachlorkohlenstoffes bedeuten. m_b, m_1, m_2 sind die zugehörigen Molekulargewichte. Aus der Gleichung (9) folgt, daß auch die reine assoziierte Flüssigkeit als ein Gemisch anzusehen ist:

$$R_g\,(m_1\,x_1 + m_2\,x_2) = R_1 \cdot m_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot m_2 \cdot x_2. \quad (10)$$

Diese Gleichung gilt also für den reinen Tetrachlorkohlenstoff. W. Bein[1]) berechnete nun für dieses Gemisch (bei 50°) die Assoziationskonstante. Als Mittelwert gab er an:

$$K = 0{,}200.$$

Hierfür erhält man eine Molekularkonstitution, wie es folgende Tabelle 14 anzeigt.

Um die Assoziation des reinen Tetrachlorkohlenstoffes zu berechnen, benutzt man die beiden Gleichungen:

$$x_1 + x_2 = 1,$$
$$x_2 = K \cdot x_1^2,$$

woraus folgt:

1) W. Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909).

Tabelle 14.

qB	ξ	x_1	x_2
0,0	0	0,854	0,1459
0,2	0,216	0,689	0,0948
0,4	0,424	0,520	0,0560
0,6	0,613	0,361	0,0258
0,8	0,805	0,188	0,0069
1,0	1,0	0,0	0,0

$$x_1 = \frac{1}{2K}\left(\sqrt{4K} + 1 - 1\right),$$
$$x_1 = 0{,}854,$$

d. h. bei 50 ° ist der Tetrachlorkohlenstoff ungefähr zu 15 % polymerisiert.

Aus den Gleichungen (9) und (10) läßt sich nun die Molekularrefraktion der Monomole und der Bimole des Tetrachlorkohlenstoffes einzeln berechnen. Als Mittelwerte erhält man:

$$m_1 \cdot R_1 = 12{,}228,$$
$$m_2 \cdot R_2 = 104{,}77,$$

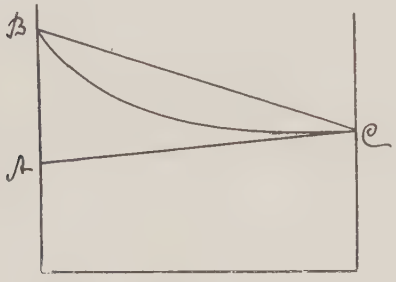


Fig. 15.

d. h. R_1 ist derjenige Wert, den das Kohlenstofftetrachlorid haben würde, wenn es nur Monomole enthielte. Folgende Tabelle zeigt den Unterschied der analytischen Molekularkonstitution und der „wahren" Molekularkonstitution des Gemisches bei 50 ° ($k = 0{,}200$). Dieser Unterschied muß natürlich für die reine assoziierte Flüssigkeit am größten sein und dann allmählich abnehmen, bis er für die ideale Komponente Null ist.

Tabelle 15.

qB	$m_b q_b + m_c q_c$	$m_b \xi + m_1 x_1 + m_2 x_2$	Differenz
0,0	153,84	176,27	22,43
0,2	138,68	152,03	13,35
0,4	123,52	130,32	6,80
0,6	108,37	111,33	2,96
0,8	93,21	93,86	0,65
1,0	78,05	78,05	0

Diese Differenz ist proportional der Abweichung der Kurve von der idealen Geraden (siehe Fig. 15). Nun können wir auch die wahre Molekularrefraktion des Gemisches angeben. Die folgende Tabelle gibt dann die linke und rechte Seite der Gleichung (9), d. h. einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie.

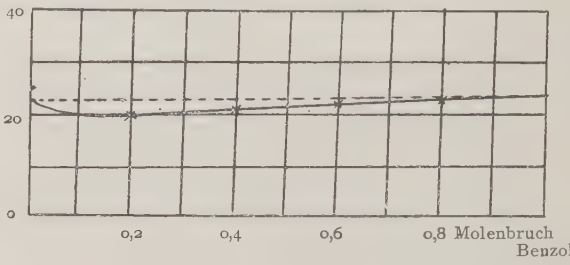
Tabelle 16.

qB	$R_g(m_b \xi + m_1 x_1 + m_2 x_2)$	$R_b \cdot m_b \xi + R_1 \cdot m_1 x_1 + R_2 m_2 x_2$
0,0	25,9	25,9
0,2	21,9	22,4
0,4	22,2	22,2
0,6	22,3	21,5
0,8	22,5	21,9
1,0	23,5	23,5

Hierbei erhalten wir allerdings eine nicht so gute Uebereinstimmung zwischen der experimentellen und der theoretischen Kurve. Es ist möglich, daß dies an den Versuchsfehlern liegt; denn wegen der kleinen Dielektrizitätskonstanten wird der prozentische Fehler in $(k_g - 1)$ und somit in der Molekularrefraktion ganz bedeutend erhöht. Die Abweichung kann aber auch daher rühren, daß infolge kleiner Fehler in den Dampfdruckmessungen die Konstante nicht genau ist. Jedenfalls ist aber einleuchtend, daß, wenn dieses Gemisch mit den „analytischen" Molekularrefraktionen gerechnet wird, die linke Seite der Gleichung:

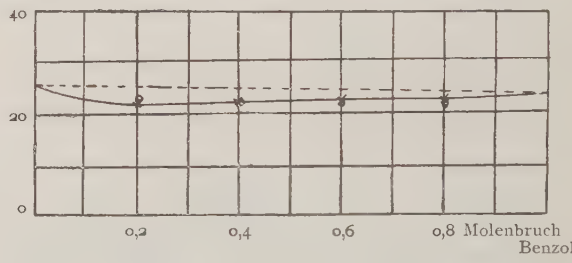
$$\frac{k_g - 1}{k_g + 2} \cdot \frac{m_b q_b + m_c q_c}{D_g} = \frac{k_b - 1}{k_b + 2} \cdot \frac{m_b q_b}{D_b} + \frac{k_c - 1}{k_c + 2} \cdot \frac{m_c q_c}{D_c}$$

eine Kurve gibt, die sichtlich unterhalb der Mischungsgeraden liegt (siehe Fig. 16), während



Analytische Molekularrefraktion Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 50 °.

Fig. 16.



Wahre Molekularrefraktion des Gemisches Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 50 °.

Fig. 17.

die rechte Seite der Gleichung die Mischungsgerade selbst ergibt. Wenn auch sehr große Versuchsfehler vorhanden wären, so könnte sicher niemals die linke Seite gleich der rechten werden, d. h. die Kurve mit der Mischungsgeraden identisch werden. Führt man aber die „wahren" Molekularrefraktionen ein [siehe Gleichung (9) und (10)], so erhält man (Fig. 17) auch für die rechte Seite der Gleichung eine Kurve, die unterhalb der Mischungsgeraden liegt und die charakteristische Abweichung der Bimole von der idealen Geraden aufweist. (In der Fig. 17 bedeutet die durchgezogene Kurve die theoretische, d. h. diejenige, die der rechten Seite der Gleichung (9) entspricht, während die durch einzelne Punkte angedeutete die gemessene Kurve angibt.)

Auch die Dielektrizitätskonstantenkurven liegen bei diesem Gemisch unterhalb der Mischungsgeraden, und zwar ist die Ausbuchtung der Kurve auf der Seite der assoziierten Komponente, also des Tetrachlorkohlenstoffes. Wir sehen auch hier, daß die Abweichung mit abnehmender Temperatur größer wird (siehe Fig. 18).

Es geben die Dielektrizitätskonstanten, selbst wenn sie als Funktion des analytischen Molenbruches q dargestellt sind, nur sehr roh Aufklärung über die molekulare Konstitution des Gemisches. Jedenfalls werden irgend welche Schlüsse hierauf bei solchen Gemischen von vornherein versagen, bei denen die Abweichungen von der Mischungsgeraden gering sind. Ein besseres Bild geben uns die Dielektrizitätskonstanten, wenn sie als Funktion der analytischen Volumprozente dargestellt sind. Exakt stimmt es nur bei den Molekularrefraktionen. Hier können wir genau aus dem Kurvenbild die Molekularkonstitution des Gemisches herauslesen.

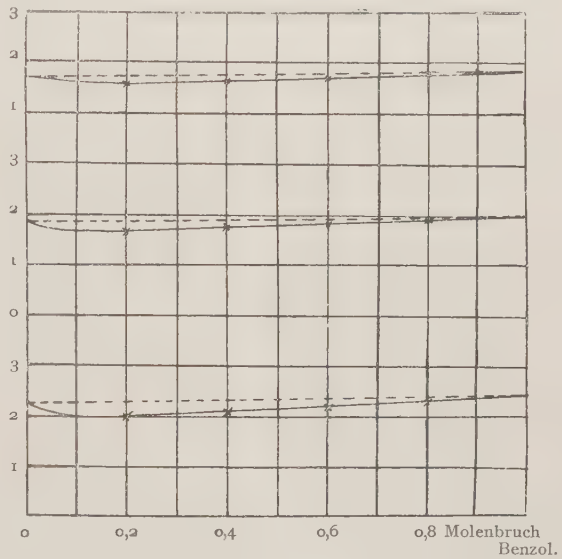
Im Anschluß an Fig. 15 sahen wir, daß die Molekularrefraktion durch Zusetzen von Bimolen steigt. Ganz dasselbe findet sich natürlich auch bei den Dielektrizitätskonstanten. Auch hier muß AB (Fig. 15) um so größer sein, je mehr die Flüssigkeit assoziiert ist. Daher kommt es auch, daß die stark polymerisierten Flüssigkeiten, wie z. B. die Alkohole, so hohe Dielektrizitätskonstanten haben. Zugleich zeigt sich bei allen Messungen, daß die Dielektrizitätskonstanten mit zunehmender Temperatur abnehmen [1]), ebenso natürlich auch die Molekularrefraktionen.

So fanden wir nun bei dem Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, in dem sich ganz andere chemische Vorgänge abspielen, wie beim Aether-Chloroformgemisch, das bestätigt, was aus den entsprechenden Dampfdruckmessungen abgeleitet ist. Es liegt also bei der Molekularrefraktion die Assoziationskurve unter der Mischungsgeraden, wie wir es ja auch theoretisch bewiesen haben. Es zeigte sich ferner, daß die Abweichungen mit abnehmender Temperatur größer werden, d. h. die Assoziation zunimmt.

Bei den anderen Temperaturen (18 ⁰ und 65 ⁰) sind die Assoziationskonstanten noch nicht ausgerechnet, mithin können für diese Temperaturen die wahren Molekularrefraktionen nicht angegeben werden.

3. Das Gemisch Benzol-Chloroform.

Das dritte Gemisch, Benzol-Chloroform, das bei den drei Temperaturen 5 ⁰, 20 ⁰ und 26 ⁰ untersucht ist [1]), ist in bezug auf seine molekulare Beschaffenheit komplizierter als die beiden vorigen. Wir sehen zunächst aus den Molekularrefraktionskurven (Fig. 19, 20, 21), daß Benzol und Chloroform bei ihrer Mischung eine gegenseitige Bindung eingehen. Dies steht auch im Einklang mit einer von diesem Gemisch existierenden (siehe Fig. 23) Dampfdruckkurve [2]). Da die gegenseitige Bindung hier nicht so groß ist, wie bei dem Aether-Chloroformgemisch, so sind für die Verbindung selbst hier nicht so viel Chloroformmoleküle verbraucht. Daher macht sich die Assoziation des Chloroforms mit abnehmender Temperatur immer mehr bemerkbar (siehe Fig. 19). Dadurch entsteht die Einbuchtung auf der Chloroformseite. Wie diese **S**-Form der Kurve entsteht, ist auf Grund der Theorie des Assoziationsgemisches vollkommen einleuchtend. Man sieht also auch aus diesen Kurven, daß mit zunehmender Temperatur die Abweichungen von der Mischungsgeraden immer



Dielektrizitätskonstanten des Gemisches Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

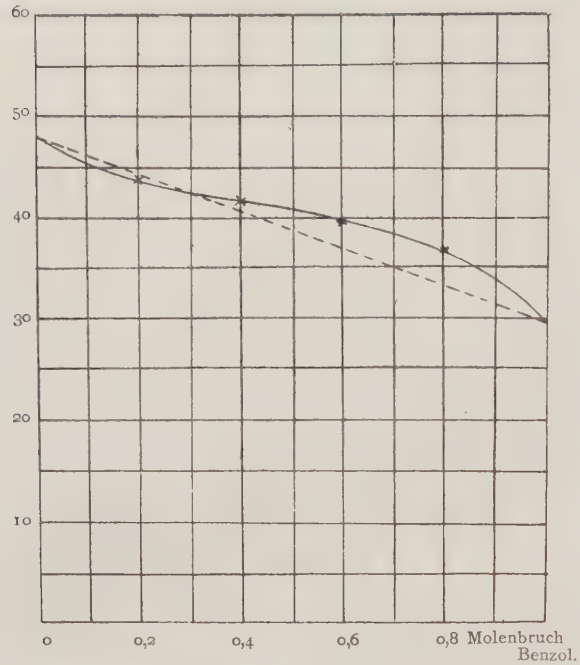
Fig. 18.

1) R. Abegg, Wied. Ann. **60**, 54 (1897).

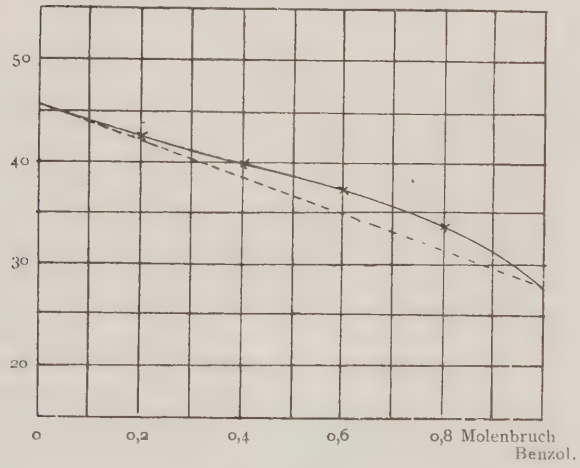
1) Das Benzol ist bei 5 ⁰ unterkühlt gewesen.

2) Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, S. 133, Leipzig 1906.

geringer werden, d. h. die Verbindung abnimmt. Ebenso verschwindet mit zunehmender Temperatur die Ausbuchtung auf der Chloroformseite, was darauf hindeutet, daß die Assoziation des Chloroforms mit zunehmender Temperatur ab-



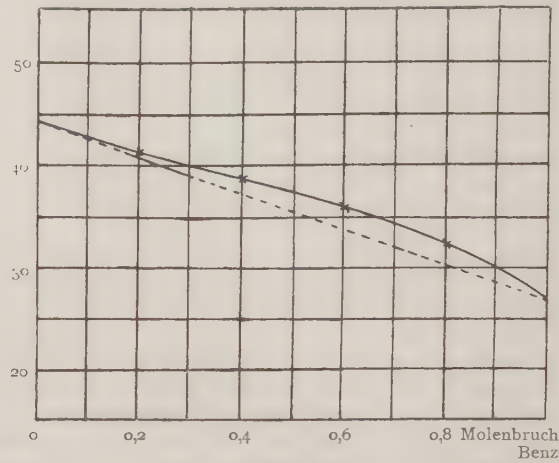
Molekularrefraktion Benzol-Chloroform bei 5 °.
Fig. 19.



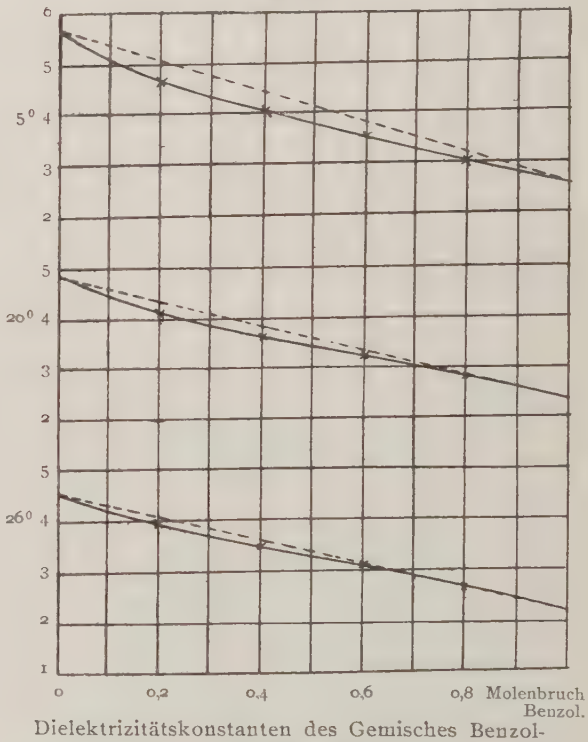
Molekularrefraktion Benzol-Chloroform bei 20 °.
Fig. 20.

nimmt. Man kann also auch deutlich bei diesem Gemisch, wo es sich also um Assoziation und gegenseitige Bindung handelt, deutlich aus der Form der Kurven sehen, welche molekularen Vorgänge sich beim Vermischen abspielen. Sehen wir uns hier die zugehörigen Dielektrizitätskonstantenkurven an, so zeigt sich bei ihnen nur die Ausbuchtung auf der Chloroformseite (siehe Fig. 22). Man erkennt also an diesem Beispiel, daß die Dielektrizitätskonstanten selbst tatsächlich nur ein rohes Bild der Molekularkonstitution geben, dagegen das daraus abgeleitete Refraktionsvermögen uns genau über alles Aufschluß gibt.

Die folgenden Tabellen (17, 18, 19) geben die Resultate der Messungen bei den ver-



Molekularrefraktion des Gemisches Benzol-Chloroform bei 26 °.
Fig. 21.



Dielektrizitätskonstanten des Gemisches Benzol-Chloroform.
Fig. 22.

schiedenen Temperaturen an (bei 5 °, 20 ° und 26 °). Wenn man hier mit den analytischen Molekularrefraktionen rechnet, so erhält man auf der linken Seite der Gleichung:

$$\frac{k_g - 1}{k_g + 2} \cdot \frac{m_b q_b + m_c q_c}{D_g} = \frac{k_b - 1}{k_b + 2} \cdot \frac{m_b q_b}{D_b} + \frac{k_c - 1}{k_c + 2} \cdot \frac{m_c q_c}{D_c},$$

Tabelle 17.

Benzol-Chloroform bei 5 °.

Molbruch Benzol q_B	k_g	D_g	$R_g\,(m_b q_b + m_c q_c)$
0,0	5 646	1,5159	47,9
0,2	4,605	1,3761	44,1
0,4	4,054	1,2449	41,6
0,6	3,542	1,1142	38,9
0,8	3,009	0,9500	36,5
1,0	2,527	0,8907	29,6

Tabelle 18.

Benzol-Chloroform bei 20 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	$R_g\,(m_b q_b + m_c q_c)$
0,0	4 857	1,4754	45,5
0,2	4,168	1,3450	42,4
0,4	3,694	1,2210	39,9
0,6	3,286	1,0972	37,3
0,8	2,848	0,9823	33,5
1,0	2,372	0,8787	27,9

Tabelle 19.

Benzol-Chloroform bei 26 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	$R_g\,(m_b q_b + m_c q_c)$
0,0	4,540	1,4671	44,3
0,2	3,998	1,3350	41,6
0,4	3,518	1,2103	38,8
0,6	3,103	1,0834	36,0
0,8	2,636	0,9716	32,1
1,0	2,278	0,8750	26,5

die Kurven, wie sie die Fig. 19, 20 u. 21 zeigen: Die rechte Seite gibt jedesmal die zugehörige Mischungsgerade. Jedoch werden bei diesem Gemisch die linke und rechte Seite obiger Gleichung niemals identisch werden können. Zu diesem Zweck müssen erst die wahren Molekularrefraktionen eingeführt werden. Hier sind:

$$m_b = 78{,}05,$$
$$m_c = 119{,}39,$$

die Molekulargewichte von Benzol und Chloroform.

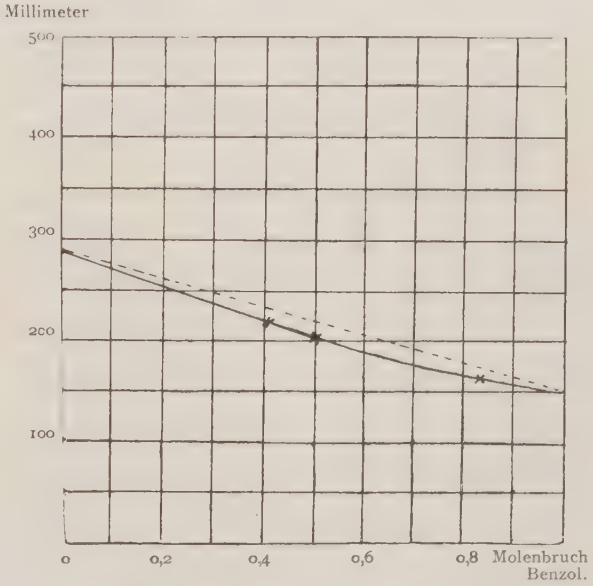
Um dieses Gemisch nun zu berechnen, brauchen wir zunächst die Verbindungskonstante und außerdem die Assoziationskonstante. Hier sind also zur Berechnung zwei Konstanten nötig. Nun existiert, wie bereits erwähnt, von diesem Gemisch eine Dampfdruckkurve, die Linebarger[1]) aufgenommen hat, und zwar bei der Temperatur von 35 °. Fig. 23 gibt den Verlauf der Dampfdruckkurve an. Sie deutet darauf hin, daß Verbindung vorhanden ist; auch liegt das Maximum der Abweichung auf der Benzolseite. Die Tabelle 20 gibt die Linebargerschen Messungen. Man könnte aus dieser Kurve die Verbindungskonstante leicht ermitteln und mit dieser die zugehörige Molekularrefraktionskurve, die man durch Extrapolieren gut erhalten kann, berechnen. Jedoch ist die Linebargersche Kurve nur durch drei Punkte bestimmt, so daß ihr Verlauf zu ungenau ist.

1) Linebarger, Journ. Amer. chem. Soc. **17**, 615 (1895).

Tabelle 20.

Totaldruck des Gemisches: Benzol-Chloroform bei 35 °.

Molbruch Benzol q_B	Totaldruck mm
0,0	289,2
0,4053	221,4
0,4947	205,0
0,8303	163,1
1,00	145,4



Dampfdrucke des Gemisches Benzol-Chloroform bei 35 °.

Fig. 23.

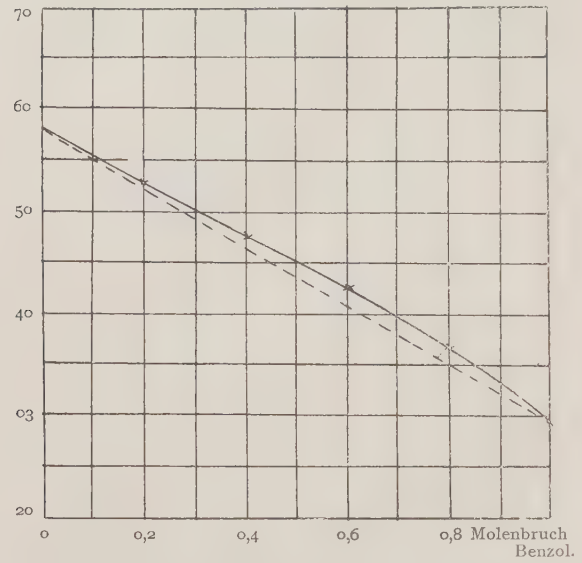
4. Das Gemisch Benzol-Aethyläther.

Als letztes sei noch das Gemisch Benzol-Aethyläther behandelt, das ebenfalls bei den drei Temperaturen 5 °, 20 °, 26 ° untersucht worden ist. Aus den Molekularrefraktionskurven (siehe Fig. 24, 25, 26) ist ersichtlich, daß die beiden Komponenten eine gegenseitige Bindung eingehen. Auch hier nehmen mit höherer Temperatur die Abweichungen von der Mischungsgeraden ab, d. h. die Verbindung wird geringer.

Wie nun Fig. 27 zeigt, verlaufen bei diesem Gemisch die Dielektrizitätskonstanten für alle Temperaturen geradlinig.

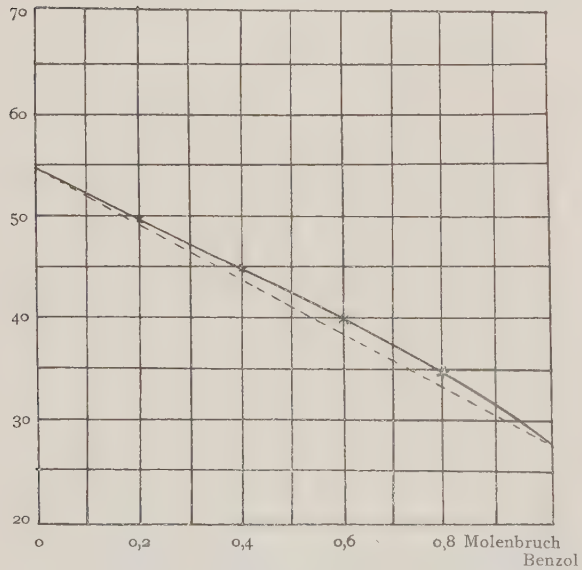
Da von dem Gemisch Benzol-Aethyläther die Verbindungskonstante nicht bekannt ist, so kann die molekulare Beschaffenheit dieses Gemisches nicht angegeben werden und somit auch die wahren Molekularrefraktionen nicht be-

rechnet werden. In den Tabellen 21, 22, 23 sind die Ergebnisse der Messungen bei den drei Temperaturen 5 °, 20 °, 26 ° angegeben. Berechnet man die analytische Molekularrefraktion



Molekularrefraktion des Gemisches Benzol-Aethyläther bei 5 °.

Fig. 24.



Molekularrefraktion des Gemisches Benzol-Aethyläther bei 20 °.

Fig. 25.

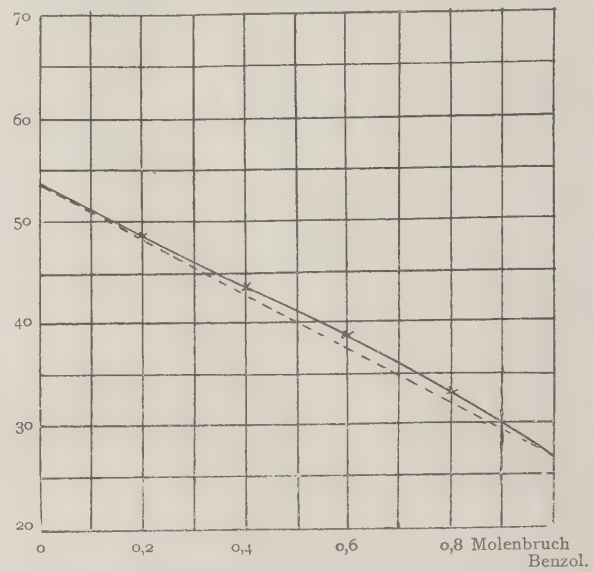
der Gemische, $R_g(m_a q_a + m_b q_b)$, so ergibt diese die Kurven in den Fig. 24, 25, 26, während man in der Gleichung:

$$\frac{k_g - 1}{k_g + 2} \cdot \frac{m_a q_a + m_b q_b}{D_g} = \frac{k_a - 1}{k_a + 2} \cdot \frac{m_a q_a}{D_a} + \frac{k_b - 1}{k_b + 2} \cdot \frac{m_b q_b}{D_b},$$

wo:

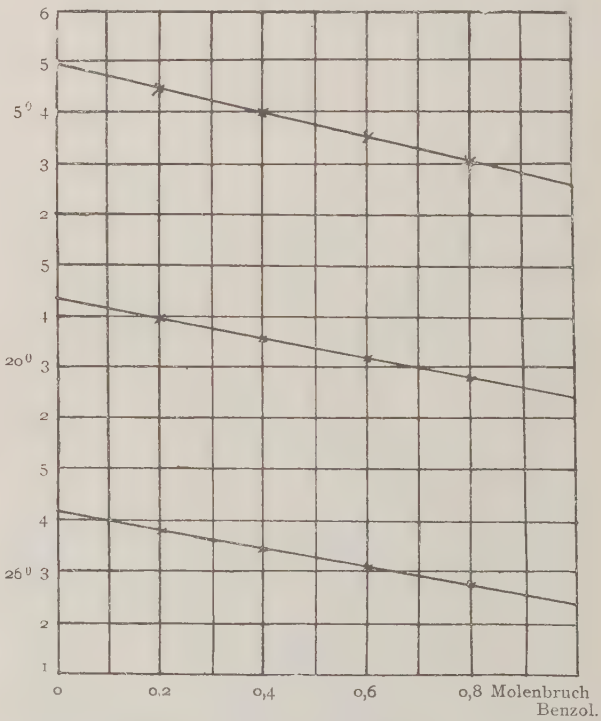
$m_a = 74{,}08$,
$m_b = 78{,}05$,

die Molekulargewichte von Aether und Benzol sind, auf der rechten Seite die zugehörige



Molekularrrefraktion des Gemisches Benzol-Aethyläther bei 26 °.

Fig. 26.



Dielektrizitätskonstanten des Gemisches Benzol-Aethyläther.

Fig. 27.

Mischungsgerade erhält. Da Aethyläther-Benzol kein ideales Gemisch ist, so kann natürlich auch in jener Gleichung niemals die linke

Seite mit der rechten identisch werden. Führt man dagegen die „wahren" Molekularrefraktionen ein, wobei selbstverständlich die Molekularrefraktion der Verbindung zu berücksichtigen ist, so muß man eine Uebereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erhalten.

Tabelle 21.

Benzol-Aethyläther bei 5 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	$R_g (m_a q_a + m_b q_b)$
0,0	4,930	0,7290	57,6
0,2	4,449	0,7582	52,8
0,4	3,969	0,7918	47,5
0,6	3,488	0,8186	42,3
0,8	3,008	0,8486	36,5
1,0	2,527	0,8907	29,6

Tabelle 22.

Benzol-Aethyläther bei 20 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	$R_g (m_a q_a + m_b q_b)$
0,0	4,362	0,7158	54,7
0,2	3,964	0,7459	49,9
0,4	3,566	0,7757	45,0
0,6	3,168	0,8075	39,7
0,8	2,770	0,8359	34,3
1,0	2,372	0,8787	27,9

Tabelle 23.

Benzol-Aethyläther bei 26 °.

Molbruch Benzol	k_g	D_g	$R_g (m_a q_a + m_b q_b)$
0,0	4,137	0,7076	53,5
0,2	3,765	0,7390	48,6
0,4	3,393	0,7690	43,7
0,6	3,022	0,8024	38,4
0,8	2,650	0,8315	33,0
1,0	2,278	0,8750	26,7

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden angestellt zur Prüfung der aus Dampfdruckmessungen gezogenen Folgerungen über die molekulare Konstitution von binären Gemischen. Zu diesem Zwecke wurde das langwellige Refraktionsvermögen von vier Paaren von Flüssigkeitsgemischen gemessen. Es wurde gezeigt, daß die Lorentzsche Mischungsformel ein ausgezeichnetes Mittel an die Hand gibt, Aufschluß über die molekularen Verhältnisse in Mischungen zu gewinnen. Das Refraktionsvermögen der Mischungen führt zu der gleichen Konstitution der binären Gemische, wie das eingangs erwähnte Dampfdruckgesetz, so daß diese optische Eigenschaft der Gemische eine ausgezeichnete Bestätigung des Dampfdruckgesetzes bildet.

Auch die Forderung des Dampfdruckgesetzes, daß bei hinreichend hoher Temperatur alle Gemische ideal werden, da dann die Assoziation und die gegenseitige Bindung der Moleküle verschwindet, zeigt sich ausnahmslos bestätigt. In allen Fällen nähert sich mit steigender Temperatur das Refraktionsvermögen schnell der Mischungsgeraden.

1. Das Gemisch Aethyläther-Chloroform.

Ebenso wie aus dem Dampfdruckgesetz, so folgt auch aus dem Refraktionsvermögen, daß eine Bindung von einem Molekül Aether und einem Molekül Chloroform auftritt. Legt man den Wert für die Verbindungskonstante, wie sie aus den Dampfdruckmessungen sich ergab, zugrunde, so lassen sich die Molekularrefraktionen richtig berechnen. Die Kurve hierfür liegt dann über der Mischungsgeraden.

2. Das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

Aus dem Dampfdruckgesetz wurde auf die Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes gefolgert. Das gleiche ergab sich auch aus den Molekularrefraktionen, wo in diesem Falle die Kurve unterhalb der Mischungsgeraden liegt.

3. Das Gemisch Benzol-Chloroform.

Die Dampfdruckkurve von diesem Gemisch weist auf geringe gegenseitige Bindung hin. Demgemäß muß die Molekularrefraktionskurve oberhalb der Mischungsgeraden liegen, was auch tatsächlich der Fall ist. Somit gehen auch bei diesem Gemisch die Dampfdrucke und die Molekularrefraktionen parallel. Bei tieferer Temperatur (5 ° C) zeigt sich deutlich eine schwache Assoziation des Chloroforms.

4. Das Gemisch Benzol-Aethyläther.

Die Molekularrefraktion zeigt auch bei diesem Gemisch eine gegenseitige Bindung an.

Ausgeführt wurden diese Messungen im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Dolezalek. Ihm bin ich für seine wertvollen Ratschläge zu wärmstem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Albert Karl Richard Schulze, wurde am 11. Juni 1888 zu Königsberg in Ostpreußen als Sohn des Kaiserlichen Oberpostinspektors Richard Schulze geboren und evangelisch getauft. Den ersten Schulunterricht erhielt ich in Dresden; nach dem Tode meines Vaters siedelte meine Mutter nach Potsdam über, wo ich dann das Königl. Viktoria-Gymnasium besuchte. Dieses verließ ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife, um in Berlin mich naturwissenschaftlichen, speziell physikalischen und mathematischen Studien an der Universität zu widmen. Seit dem Winter 1909/10 arbeitete ich im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Charlottenburg bei Herrn Prof. Dr. F. Dolezalek, dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie stete Förderung derselben verdanke. Im Oktober 1910 erhielt ich an demselben Institut bei Prof. Dolezalek eine Honorarassistentenstelle, und seit dem 1. Oktober 1911 bin ich daselbst ständiger Assistent.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 23. November 1911.